

Nexis™ SCD-2030 による硫黄化合物種の 感度比較 – 等モル感度測定 –

化学発光硫黄検出器 (SCD) は、検出器に導入される硫黄原子 (S 原子) の数に対して、線形的に応答するという特性を持つ検出器です。従って、異なる硫黄化合物種においても、同じ S 原子数 (S モル数) が SCD に導入された場合、同じ感度を持つ (等モル感度を持つ) ことが知られています。また、化合物中に硫黄原子が 2 つ、3 つと存在する化学種に対しては、その硫黄原子の数に応じて、2 倍、3 倍と線形に感度を持ちます。

このような SCD の等モル感度特性を利用して、化合物構造が不明な硫黄化合物に対しても、定量を行うことが可能です。例えば、試料中の総硫黄原子量を測定するといった定量方法等へ応用されています。

本稿では、Nexis™ SCD-2030 を用いて、複数の硫黄化合物に対し、等モル感度特性を調べた結果を紹介し、また、硫黄に対する選択的高感度検出器 (FPD(S)) による分析結果と比較した結果を示します。

Y. Nagao

■ 分析条件

本実験の装置構成および分析条件を表 1 に示しました。

表 1 装置構成および測定条件

Model	: Nexis GC-2030/AOC-20i Plus
Injection Volume	: 0.5 μL
Injection Temp.	: 220 °C
Injection Unit	: SPL (Sulfinert 処理済み)
Injection Mode	: スプリット
Split Ratio	: 1 : 50
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: 線速度 30 cm/sec
Purge gas	: 3.0 mL/min
Column	: SH-1 (30 m×0.25 mm I.D., 0.25 μm) ^{*1}
Column Temp.	: 50 °C (3.5 min) - 30 °C/min - 200 °C - 25 °C/min - 250 °C (2 min)
Detector	: 化学発光硫黄検出器 (SCD-2030)
interface Temp.	: 200 °C
Furnace Temp.	: 850 °C
H2 flow rate	: 100 ml/min
N2 flow rate	: 10 ml/min
O2 flow rate	: 12 ml/min
O3 flow rate	: 25 ml/min

*1 P/N : 221-75719-30

■ 硫黄系化合物 混合標準試料

様々な硫黄系化合物種を用意し、メタノール液に質量秤量することで 3 種の混合標準試料を調製しました (表 2)。また、表 2 にそれぞれの分子構造中の S 原子数を示しました。各混合標準試料を測定し、得られたクロマトグラムを図 1 に示しました。

■ 相対モル感度

標準試料における各化合物のモル数を計算し、モル感度を計算しました。さらに、分子内 S 原子数が 1 つの diisopropyl sulfide (DIPS) のモル感度を基準とし、DIPS に対する相対モル感度を算出し (式 1)、表 2 に n=6 における平均値を示しました。ここで、相対モル感度が分子内の S 原子数に近いほど、良好な等モル感度特性があると言えますが、各化合物種で良好な結果が得られました。

$$\text{相対モル感度} = \frac{\text{ピーク面積} / \text{モル数}}{\text{DIPSのピーク面積} / \text{DIPSのモル数}} \quad (\text{式1})$$

表 2 硫黄系化合物 混合標準試料 (各 10 μg/mL in MeOH)

Mix	Compounds	b.p. (deg.)	S 原子数	相対モル感度 平均値 (n=6)
1	thiophene	84	1	0.89
	S-methyl thioacetate	98	1	0.95
	diisopropyl sulfide	121	1	1.00
	dimethyl trisulfide	170	3	3.12
	diallyl disulfide	185	2	1.86
2	propylene sulfide	73	1	0.90
	dibutyl disulfide	117	2	1.95
	1,4-thioxane	147	1	1.18
3	dimethyl disulfide	110	2	2.12
	allyl sulfide	139	1	1.12
	allyl isothiocyanate	148	1	0.96

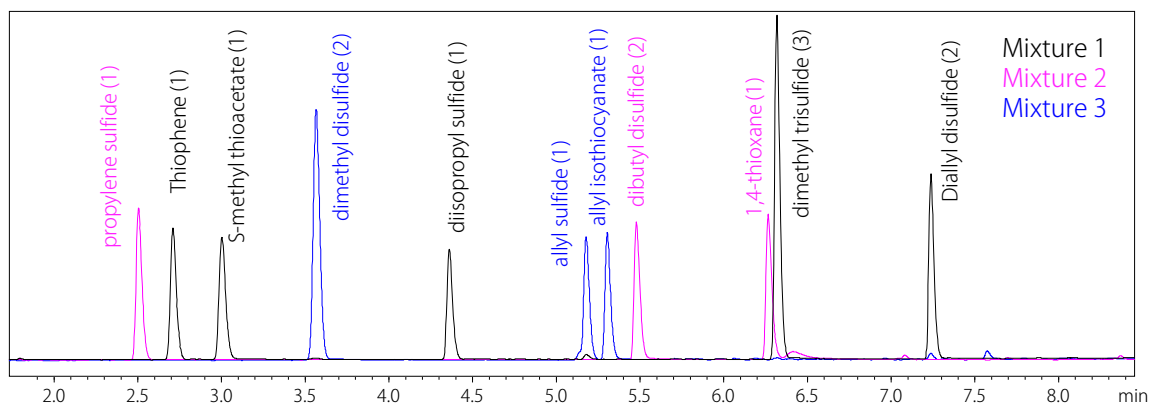


図 1 硫黄系化合物標準試料 (10 μg/mL in MeOH) のクロマトグラム
()内は分子内の S 原子数です。

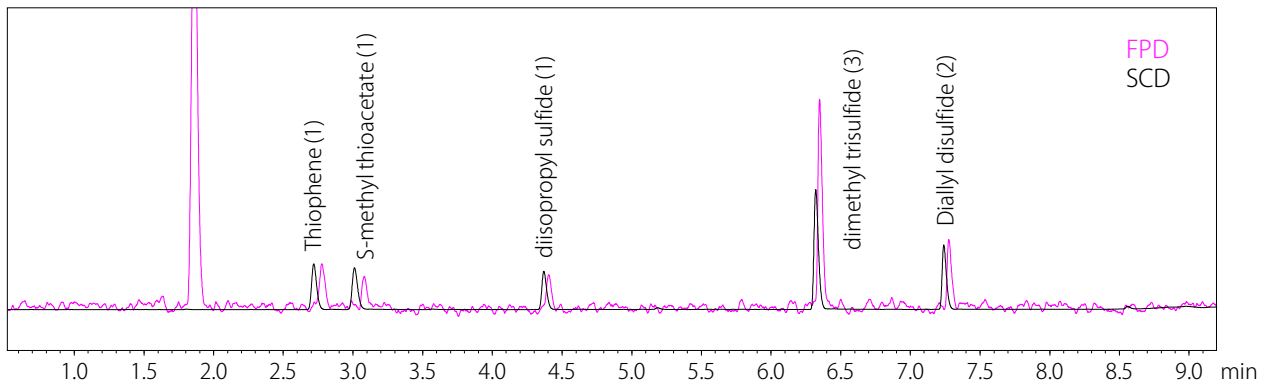


図2 Mixture1について FPD(S)、SCDによるクロマトグラム比較
()内は分子内 S 原子数です。比較のために両者のピーク高さが同程度になるよう調節して表記しました。

■ FPD(S)との比較

選択的高感度検出器 FPD(S)でも、同一試料を同じ注入条件で分析しました。図2は Mixture1 に対し、FPDとSCDのピーク高さを合わせた場合のクロマトグラム比較です。どちらも硫黄化合物に対する選択的高感度検出器ですが、検出器間で化合物に対する相対感度が異なります。

■ 硫黄原子数に対する感度直線性

表2で得られた結果を用いて、図3に分子内S原子数に対する相対感度の関係を示しました。ここで、近似直線を作成したとき、係数(傾き)が1に近いほど、分子内S原子数が異なる化学種に対する等感度特性が良好と言えます。近似直線の係数は約1.0325であり、分子内S原子が複数存在する化合物間で良好な等感度特性があることが分かりました。

また、FPDについても相関を確認したところ、直線近似の関係にはならないことが分かりました。FPDでは dimethyl disulfide (分子内S数:2)や dimethyl trisulfide (分子内S数:3)などで相対感度が大きく異なりました。FPDでは、S₂分子からの発光を検出するという原理上、特に複数のS原子を持つ化合物種については、等感度特性が得られないことが推測されます。

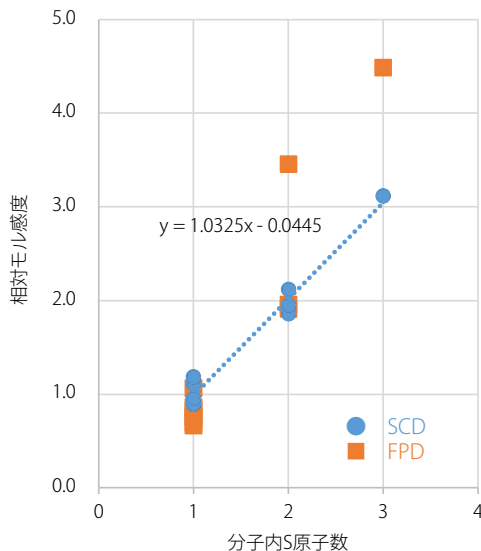


図3 分子内S原子数に対する感度直線性

■ 相対感度のレーダーチャート

分子内S原子が一つの化合物に対して相対感度を視覚化するために、diisopropyl sulfideの感度を1とした場合の他の化合物の感度を示したレーダーチャートを作成しました(図4)。FPDと比較しても、良好な相対感度を持つことが視覚的に分かりました。

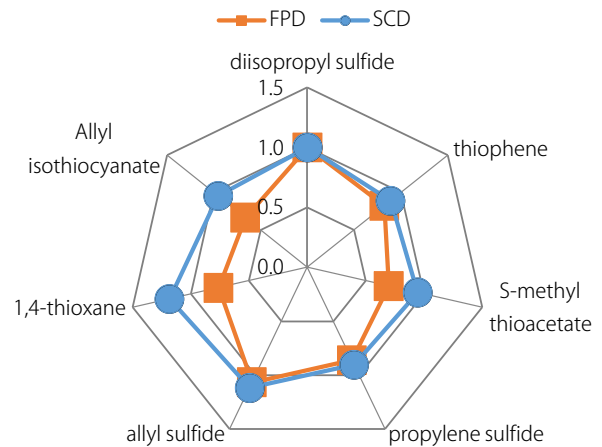


図4 分子内S原子が1の化合物の相対感度のレーダーチャート

■ 考察・まとめ

Nexis SCD-2030を用いて、複数の硫黄化合物に対する等感度特性を調べました。等感度特性は各化合物の感度を計算し、diisopropyl sulfideを基準とした場合の相対感度を算出することで確認しました。

分子内S原子数が1、2、3の化合物に対し、良好な等感度特性が確認できました。このことから、Nexis SCD-2030を用いることで、未知の硫黄化合物の近似的な定量や、試料中の総硫黄量を定量できることが示唆されました。

実際に未知の硫黄化合物の定量や、総硫黄量の定量に応用する際は、注入誤差などによるGCへの導入量のバラつきや、GC条件による検出感度の制限などを考慮する必要があります。事前に既知の硫黄濃度の試料で分析を行い、定量値の確認しておくことを推奨します。

Nexisは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

初版発行：2020年6月
A改訂版発行：2023年3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。